

SEPARATOR FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY

Publication number: JP3105551
Publication date: 1991-05-02
Inventor: KONO KOICHI, TAKITA KOTARO, TAKAGISHIMA TATSUYA, OKAMOTO KENROU
Applicant: TONEN CORP
Classification:
- International: H01M2/16, H01M10/40, H01M2/18, H01M10/04, (PC1-7) H01M2/18, H01M10/40
- European: H01M2/18C3
Application number: JP19890242654 19890619
Priority number(s): JP19890242654 19890619

Report a data error here

Abstract of JP3105551

PURPOSE: To make it possible to obtain a separator for a lithium battery which is of low electric resistance, is thin but excellent in mechanical strength, and is easy for handling while a shut down phenomenon occurs at low temperature by making up the separator for a lithium battery out of a specified fine porous membrane. CONSTITUTION: A membrane to be used for a separator for a lithium battery is substantially made of polyethylene. The separator contains more than 1 % polyethylene by weight of ultra high molecular weight the weight average molecular weight of which is equal to or more than 7×10^5 g/mol, is composed of polyethylene composition the weight average molecular weight/number average molecular weight of which is 10 to 300, and is also composed of a fine porous membrane which is as thin as 0.1 to 25 μ m, is provided with a hole rate of 40 to 95%, is provided with an average through hole diameter of 0.0010 to 1 μ m, and is provided with break strength per 10mm equal to or more than 0.5g. By this constitution, the separator for the lithium battery composed of the fine porous membrane can thereby be obtained wherein the membrane is of low electric resistance, is thin but excellent in mechanical strength, and is easy for handling while a shut-down phenomenon occurs at low temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

1. JP.03-105851.A(1991)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-105851

(43)Date of publication of application : 02.05.1991

(51)Int.Cl. H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 01-242854 (71)Applicant : TONEN
CORP

(22)Date of filing : 19.09.1989 (72)Inventor : KONO
KOICHI
TAKITA
KOTARO
TAKASHIMA
TATSUYA
OKAMOTO
KENKICHI

(54) SEPARATOR FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to obtain a separator for a lithium battery which is of low electric resistance, is thin but excellent in mechanical strength, and is easy for handling while a shut down phenomenon occurs at low temperature by making up the separator for a lithium battery out of a specified fine porous membrane.

CONSTITUTION: A membrane to be used for a separator for a lithium battery is substantially made of polyethylene. The separator contains more than 1 % polyethylene by weight of ultra high molecular weight the weight average molecular weight of which is equal to or more than 7×10^5 , is composed of polyethylene composition the weight average molecular weight/number average molecular weight of which is 10 to 300, and is also composed of a fine porous membrane which is as thin as 0.1 to 25 μm , is provided with a hole rate of 40 to

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

NUMBER LIST

1. JP.03-105851.A(1991)

⑤ 日本国特許庁(JP) ⑥ 特許出版公開
⑦ 公開特許公報(A) 平3-105851

⑧ Int. CL.^{*} 発明の名称 特 許 庁 内 務 省 官 庁 公 報
H 01 M 2/10 出 願 号 8455-5H
10/40 出 願 日 8609-5H

審査請求 未請求 請求項の枚数 4 (全9頁)

⑨ 発明の名称 リチウム電池用セパレータ及びリチウム電池

⑩ 特 許 号 平1-242854

⑪ 出 願 号 平1(1989)9月19日

⑫ 発 明 者 西 野 公 一 埼玉県入間郡大井町西郷ケ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑬ 発 明 者 池 田 耕 太 郎 埼玉県入間郡大井町西郷ケ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑭ 発 明 者 高 橋 進 也 埼玉県入間郡大井町西郷ケ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑮ 発 明 者 岡 本 謙 吉 埼玉県入間郡大井町西郷ケ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑯ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑰ 代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

要 約

1. 発明の名称

リチウム電池用セパレータ及びリチウム電池

2. 発明の概要

(1) 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重
ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平
均分子重/数平均分子重が $10 \sim 300$ のポリエ
チレン組成物からなり、厚さが $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、
透気率が $40 \sim 95\%$ 、平均孔径径が $0.001 \sim$
 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 径の微細度数が 0.5 kg 以上であ
る多孔質膜からなることを特徴とするリチウ
ム電池用セパレータ。

(2) 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重
ポリエチレンからなり、厚さが $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、
透気率が $40 \sim 95\%$ 、平均孔径径が $0.001 \sim$
 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 径の微細度数が 0.5 kg 以上であ
る多孔質膜からなることを特徴とするリチウ
ム電池用セパレータ。

(3) 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重

ポリエチレンの1重量%以上含有し、重量平
均分子重/数平均分子重が $10 \sim 300$ のポリエ
チレン組成物からなり、厚さが $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、
透気率が $40 \sim 95\%$ 、平均孔径径が $0.001 \sim$
 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 径の微細度数が 0.5 kg 以上であ
る多孔質膜からなるセパレータと、リチウム
からなる負極と、非フロン性電解液と、正
極とからなることを特徴とするリチウム電池。

(4) 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重
ポリエチレンからなり、厚さが $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、
透気率が $40 \sim 95\%$ 、平均孔径径が $0.001 \sim$
 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 径の微細度数が 0.5 kg 以上であ
る多孔質膜からなるセパレータと、リチウム
からなる負極と、非フロン性電解液と、正
極とからなることを特徴とするリチウム電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リチウム電池用セパレータ及びリチ
ウム電池に関し、特に、電解液が小さくて、薄
く、機械的強度に優れるとともに、低い電圧でレ

BACK NEXT

MENU

JP.03-105851.A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERS

RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE

1. JP.03-105851.A(1991)

シャッター機構を起し、また取り回しも容易な多孔質からなるリチウム電池用セパレータ、及びそのようなセパレータを組込んだリチウム電池に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕
リチウム電池は、負極にリチウムを用いた電池の組成であり、正極にそれぞれフッ化炭素、二酸化マンガン、塩化チオキソ、酸化銅等を用いた酸化重合リチウム電池、二酸化マンガンリチウム電池、塩化チオキソリチウム電池、酸化銅リチウム電池等が一次電池として一般に使われている。また最近では、負極にウッド合金を用い、正極に活性炭を用いたカーボンリチウム電池が二次電池として使われはじめています。

これらのリチウム電池には、リチウム金属が用いられているためにプロトン性電解質は使えず、パーフルオロエチレン、ポリプロピレンカーボネート、ジメトキシエタンなどの有機溶媒に、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄などのリチウム塩を溶解した電解液を電解質として使用している。したがって正極と負極

特開平3-105851(2)

との間に設置するセパレータには、上記したような有機溶媒に不溶なポリプロピレンなどのメレフィニ系材料や、多孔質や不溶物に加えて用いている。例えばカメナ用の円電形リチウム電池には、一般に25μm厚のポリプロピレン多孔質が用いられている。

ところで、上記したような有機溶媒にリチウム塩を溶解してなるリチウム塩電解液は、一般に内部抵抗が高いので、この欠点をカバーするためにセパレータによる抵抗の増大を抑制する必要がある。そのためには膜の厚さを減らすこと、及び膜におけるイオンの透過性を向上させることが必要であるが、膜の機械的強度を低下させることなくこれを實現するには、膜孔の孔径を大きくせずに空孔率を増加させることが望ましい。

しかしながら、従来のポリプロピレン多孔質は10～60万程度の分子量を有するポリプロピレン樹脂を一分散して製造されるために、25μm程度の厚さとすることが機械化の障壁であった。また膜に必要とされる膜孔は延伸方向に合ったスリット状

となり、膜孔で空孔率の向上とするのは困難であった。さらにポリプロピレン高分子が一般延伸方向に延伸するため、膜が延伸方向に沿って裂け易く、膜の取り回しが難しいという欠点があった。

以上の点に鑑み、膜厚が小さく、良好な機械的強度をもち、もって電池の内部抵抗を小さくすることができ、かつ信頼性の高いセパレータの開発が望まれており、これまでに数多くの提案がなされてきた。

たとえば特公第59-27293号は、重量平均分子重15万以上かつ30万未満のポリオレフィン樹脂からなり、気孔率50～60%、平均孔径4.05～9.5μmの多孔質有機セパレータを開示している。しかしながら、このセパレータを構成する多孔質の厚さは0.05～10mmと比較的厚く、小型のリチウム電池用セパレータには向かない。

ところで、リチウム電池用セパレータでは、上記したように、電気抵抗が小さく、取回しも機械的強度に優れ、膜の製造においても取り回し易い膜材が望ましいが、これに加えて電池の安全放電

向上させる膜とすることが要求される。たとえばカメナ用の円電形リチウム電池では、高出力が求められるように大きな電極面積のシートを製造した膜達が採用されているため、電極が延伸すると大変裂け易い、脆い。そのままの状態で使うと、電池内部の温度が上昇し、約130℃でリチウムが溶け始めに至る。そこで短絡時の温度上昇を抑制し、発火等の事故を防止する必要がある。リチウムの飛火防止にセパレータを溶解してその孔を閉鎖し、電解液をシャッター状に閉鎖してセパレータに持たせる。ポリプロピレンからなるセパレータでは約14倍でこのシャッター現象が起るが、完全性を向上させるためには、さらに低い温度で電解液のシャッター現象を起こすセパレータとすることが望ましい。

したがって本発明の目的は、電気抵抗が小さく、機械的強度に優れるとともに、低い温度でシャッター現象を起こし、また取り回しも容易な多孔質からなるリチウム電池用セパレータ、及びそのようなセパレータを組込んだリチウ

-282-

BACK NEXT

MENU

JP.03-105851.A # STANDARD ◀ ZOOM-UP ROTATION No Rotation ▾ ◻ REVERS

RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE

1. JP.03-105851.A(1991)

ム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

上記目的に達し、従来研究の結果、本発明者は、高分子ポリエチレン又はそれを所定量以上含んだ実質的にポリエチレンからなる組成を用いて、多孔質を製造し、この組成に有機電解液を充填すれば、電気抵抗が小さく、狭く、腐蝕性低減に優れた、また低い圧力でシラップン現象を発生させるセパレータとすることを得、またそのようなセパレータを組み込む前駆、安全に優れた小型高圧のリチウム電池とすることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明の第一のリチウム電池用セパレータは、重量平均分子量が 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子重/数平均分子重が10~300のポリエチレン組成物からなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が10~95%、平均孔径が0.001~0.1 μ m、10mm程度の膜強度が0.5kg以上である多孔質膜からなることを特徴とする。

レータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とする。本発明を以下詳細に説明する。

本発明のリチウム電池用セパレータに用いる電解液は、実質的にポリエチレンからなる。本発明において使用することができるポリエチレンは、10重量%平均分子量が 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレン、及び割合平均分子量が 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレンを1重量%以上含有し、組成が比較的部分子量のポリエチレンからなる組成物である。この両者において用いるポリエチレンは、いずれもエチレンの単独重合またはエチレンと13%以下の α -オレフィンとの共重合体からなる結晶性の線状ポリエチレンである。

上記の例は超高分子重ポリエチレン単体の場合、その重量平均分子量は 7×10^4 以上、好ましくは 1×10^5 以上である。重量平均分子量が 7×10^4 以上でない、範囲において最大延伸倍率が低下し、高強度で高い多孔質膜が得られない。一方、

特開平3-105851(8)

また本発明の第二のリチウム電池用セパレータは、重量平均分子量が 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレンからなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が10~95%、平均孔径が0.001~0.1 μ m、10mm程度の膜強度が0.5kg以上である多孔質膜からなることを特徴とする。

さらに、本発明の第一のリチウム電池は、重量平均分子量が 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子重/数平均分子重が10~300のポリエチレン組成物からなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が10~95%、平均孔径が0.001~0.1 μ m、10mm程度の膜強度が0.5kg以上である多孔質膜からなるセパレータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とする。

また、本発明の第二のリチウム電池は、重量平均分子量が 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレンからなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が10~95%、平均孔径が0.001~0.1 μ m、10mm程度の膜強度が0.5kg以上である多孔質膜からなるセパ

分子重の上限は特に限定されていないが、重量平均分子量が 1×10^5 を超えてもよい、成形加工性に劣るのを好ましくない。

細のポリエチレン組成物を用いる場合には、重量平均分子量が 7×10^4 以上、好ましくは 1×10^5 以上の超高分子重ポリエチレンを1重量%以上の割合で含有する組成物を用いる。重量平均分子重 7×10^4 以上の超高分子重ポリエチレンを1重量%以上含有しないと、低強度で高い多孔質膜が得られない。一方、超高分子重ポリエチレンの重の上限は特に限定されていないが、重量平均分子量が 1×10^5 を超えてもよい、成形加工性に劣るのを好ましくない。

ポリエチレンの組成物は、超高分子重ポリエチレンを1重量%以上含有するとともに、重量平均分子重/数平均分子重は10~300、好ましくは10~250である。重量平均分子重/数平均分子重が10未満では、平均分子重が小さく、溶解時の分子間力のゆるみ密度が高くなるため、高強度

1. JP.03-105851.A(1991)

化等の濃度が同様である。また 300 を超えると、延伸時に低分子量成分の濃度が起こり延伸後の濃度が低下する。

なお、重量平均分子量/数平均分子量、分子量分布の広さとして用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、延伸後の分子量の比が大きければ、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

ポリエチレン組成物の重量平均分子量/数平均分子量を $10 \sim 100$ と、延伸分子重平均分子量/延伸後の重量平均分子量/数平均分子量（延伸率）よりも大きく設定するのが好ましい。この結果、分子量分布は延伸前後へと広がりをみせるため、高濃度のポリエチレン溶液の調整が可能となる。

上述したようなポリエチレン組成物は、例えば重量平均分子量が 1×10^5 以上の超高分子量ポリ

特開平3-105851(4)

エチレンと、重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリエチレンとを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように混合することによって得ることができるが、必要に応じて単独組成物であってもよい。

この超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリエチレンの含有量が1重量%未満では、延伸後の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子種の割合がほとんど形成されず、高濃度の低分子量を得ることができない。一方、上限は特に限定されていないが、50重量%を超えると、目的とするポリエチレン組成物の高濃度化の達成が困難となる。

またポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、重量平均分子量が 1×10^4 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^3 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^3 未満のポリエチレンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の高濃度を得

られないので好ましくない。特に重量平均分子量が 1×10^3 以上の 1×10^4 未満のポリエチレンを超高分子量ポリエチレンに配合するのが好ましい。

このようなポリエチレンとしては、特定の超高分子量ポリエチレンと関連のものが挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

なお、本発明においては、例として超高分子量ポリエチレンのみを用いる場合、及び超高分子量ポリエチレンを用いる場合のいずれにおいても、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、アンチブロッキング剤、填料、染料、顔料増量剤などの各種添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

次に、ポリエチレン多孔質体の製造方法について説明する。

例として超高分子量ポリエチレンからなる多孔質体の場合

超高分子量ポリエチレンを溶媒に加熱溶解することにより、超高分子量ポリエチレン溶液を調製する。この溶液としては、超高分子量ポリエチ

レンを十分に溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、ノタン、デカン、ランタラン、テトラリン、デカリン、パラフィン油などの脂肪族炭化水素の炭化水素、あるいは沸点がこれらに相当する脂肪族炭化水素を使用することができる。これらのうちではグルコール中に含まれた高沸点成分が安定なパラフィン油のような不揮発性の液体が好ましい。

加熱溶解は、超高分子量ポリエチレンが溶媒中で完全に溶解する温度で短時間で行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、 $140 \sim 250$ °C の範囲が好ましい。また、溶媒として超高分子量ポリエチレン溶媒の濃度は、1～15重量%、好ましくは2～8重量%である。濃度が1重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する時に、ガス出口で、スラールやネックラインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が15重量%を超えると、均一な溶媒の調整が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリエチレンの酸化を防止するために

BACK NEXT

MENU

JP.03-105851.A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERS

RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE

1. JP.03-105851.A(1991)

展化温度を制御するのが好ましい。

次に、この超高分子量ポリエチレン繊維をディスクから押し出して成形する。このとき、超高分子量ポリエチレンの加熱溶融を急冷しながら押し出すか、または加熱ディスクから押し出した後に急冷ゲル収縮を得る。冷却は少なくともゲル化温度以下で450℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が速いと結晶化度が上昇し、延伸に達したゲル状物となりやすい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体をディスク又は溶融に直接接触させる方法、冷却で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおディスクから押し出した繊維は、冷却するいは冷却室で、1～10秒または1～5の引き比で引き取りてもよい。引き比が10以上になるとキャブインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

ディスクは、通常長方形の口金形状をしたシートディスクを用いられるが、2重円筒状の中空系ディスク、インフレーションディスク等も用いることがで

特開特3-105851(5)

きる。シートディスクを用いた場合のディスクギャップは通常0.1～10mmである。また押し出し速度は、溶融の温度、冷却の温度、冷却部分の長さによるが、通常2～3cm/分乃至2～3m/分である。

次に、製膜装置を設ける。このときゲル収縮物中に含まれるポリエチレンが10～18重量%、好ましくは10～16重量%になるように成分調整することが必要である。

製膜装置の方法としては、ゲルシートを延伸装置中に設置して部材を抽出して乾燥する方法、延伸する方法、加熱する方法またはこれらの組合せによる方法などがあげられる。これらのうちではゲルシートへの乾燥を著しく促進させることなく部材を乾燥できる高圧延伸装置による乾燥の抽出が好ましいが、抽出時間を短縮するためには圧縮する方法との組み合わせによる方法が効果的である。ゲルシート中に含まれる溶媒量が10重量%未満では、ゲルシートの乾燥速度が減少して収縮化が滞り過ぎ、高収率の延伸ができず高圧延伸装置の損が得られない。一方、溶媒量が9

重量%を超えると、延伸時に空層の部材が形成するなど、取り扱い上問題がある。なお、ゲルシート中の溶媒量は、ゲルシートに対する蒸発性抽出装置の設置、延伸時の圧力、加熱温度などによって調整することができる。

また、ゲルシートの乾燥性制御による溶媒調整では、ゲルシート中に置かれた昇降昇降装置の制御に伴ない、ゲルシートがうねり方向への収縮やたわみを生ずる。そのために、これを防止し、均一で高収率の延伸を可能とする手段で二軸（縦、横）方向に収縮の小さい速度を得るため、ゲルシートを厚さ方向に選択的に収縮させることができる。その収縮率は、厚さ方向に50%以上、好ましくは70%以上で、また2軸方向に10%以下であることが好ましい。ゲルシートへの厚さ方向への選択的な収縮法として、例えばゲルシートを厚さ方向支持体で固定したり、2軸方向から把持するいは形見装置で挟むなどの装置で高圧延伸装置を駆動させる方法があげられる。

なお、これらの乾燥の抽出に用いる昇降延伸装置

としては、ベンゼン、ヘキサゲン、ヘプタン、などの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジメチルエーテル、エーテルなどのエーテル類、その他のアルコール、ジオール、モノアルコールなどのアルコール類などがあげられる。これらの溶剤は超高分子重ポリエチレンの溶解に用いた溶剤により適宜選択し、成膜もしくは重合し得る。

次に、このゲル収縮物物を延伸する。延伸は、ゲル収縮物物を加熱し、通常はテンダー性、ロール状、インフレーション性、圧縮もしくはこれらの方法の組合せによって所定の形状で行う。2軸延伸が好ましく、縦横両軸延伸または両軸延伸のいずれでもよいが、特に両軸2軸延伸が好ましい。

延伸速度は、超高分子重ポリエチレンの粘度が10以下、好ましくは融点付近から融点未満の範囲である。すなわち、10～149℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸速

1. JP.03-105851.A(1991)

度が 10^4 で与えられる場合は、樹脂の溶融のため延伸による分子鎖の配向がでない。また、延伸速度が結晶分解速度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破損が易く、高伸率の延伸ができない。

また、延伸倍率は形成の厚さによって異なるが、1倍方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3〜20倍、厚さで10倍以上、好ましくは10〜400倍である。延伸率が10倍未満では延伸が不十分で高伸性、高伸度の多孔膜が得られない。一方、延伸率が400倍を超えると、延伸履歴、延伸特性などの面で問題が生じる。

得られた延伸成物は、溶剤で洗浄し残留溶剤を除去する。洗浄液としては、上記溶剤換液を用いることができる。これらの処理は高分子量ポリエチレンの延伸に用いた溶剤に応じて適宜選択し、最良もしくは最良として得る。洗浄方法も、溶剤に浸漬し抽出する方法、蒸留をセッテする方式、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

膜質が均質となる。なお、加角伸縮にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

次にこのポリオレフィン組成物の加熱処理をガラスから押し出してゲル状を成形する。この成形は、前述した高伸縮高分子量ポリオレフィンからなる多孔膜の製造におけるゲル状成形物の成形条件と類似の条件で行うことができる。

この方法においては、あらかじめ10〜50重量%と、高伸度のポリエチレン溶剤を用いるため、ゲル状成形物の乾燥処理工程が省略でき、続いてゲル状成形物を延伸する。延伸の方法、条件は前述の例で高分子量ポリエチレンのあらゆる多孔膜の製造における延伸の方法、条件と類似にして行うことができる。

最後に、得られた延伸成物やをやはり例の場合と同様にして延伸し、劣る多孔膜を得る。このように、ポリエチレン組成物を用いた場合、ゲル状成形物の乾燥処理工程が省略され、経済的にも好ましい。

特開平3-105851(B)

上述のような延伸は、延伸成物中の残留溶剤が少量未満になるまで行う。その後洗浄液を交換するか、洗浄液の乾燥方法に換流法、蒸留法などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成物は、結晶分解速度と延伸の速度範囲で調整することが望ましい。

制ポリエチレン組成物からなる多孔膜の場合、重量平均分子量が 1×10^5 以上の高分子量ポリエチレンと比較的低分子量のポリエチレンとの組成物を溶媒に溶解溶解する。用いる溶媒としては、上記の例で高分子量ポリエチレンからなる多孔膜の製造に用いられるものと同様のものが使用できる。ポリエチレン組成物の場合には、比較的溶媒の選択を容易に調整することができるので、溶媒の濃度を10〜55重量%、好ましくは10〜40重量%に調整する。濃度が10重量%未満では、使用する場合が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ガス出口で、スケールやネックインが火きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が55重量%を超えると、均一な膜の

上に形成した方法により、厚さが $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、空気率が40〜95%、平均孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、10mm幅の機械強度が 0.5 kg 以上の多孔膜を得ることができる。

ポリエチレン多孔膜の厚さは、 $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方 $25 \mu\text{m}$ を超える場合は、おブロン溶解液中での乾燥抵抗が増加して好ましくない。また膜厚は、重量物率(乾/乾)あるいは体積物率(乾/乾)で表わされる電阻のエネルギー密度を高める上で重要なファクターの一つであり、上記の膜厚の範囲とすることで、電阻の大幅な変化において有利となる。

多孔膜の空気率は40〜95%、好ましくは40〜90%である。空気率が40%未満では有機溶媒の透気内への透過量が少なくなり、高伸化が制約され実用性の面から好ましくない。一方95%を超えるような膜の機械的強度が小さくなり、実用に供することが難しい。

1. JP.03-105851.A(1991)

分に造作した後、350mmの長さで0.05重量部のプルラン（昭和電工製）の溶解液を滴加させたときに、滴加中に含まれるプルランの濃度を濃度検定器測定から求めた。そして、次式により算出した阻止率が50%になるプルランの分子量の値から、推定するようなFloryの電泳を用いて、孔径を算出した。

プルランの阻止率 $= \{1 - (\text{濃度中のプルラン濃度} / \text{膜中のプルラン濃度})\} \times 100$

ここで、濃度とは、分子量の異なる2つの平均孔径（ r_1 ）に対して、近似的に

$$\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 = (r_1')^2 \cdot \dots \cdot (r_2')$$

の関係にあると仮定して、

高分子溶液における粘度と分子量の低がりに関するFloryの理論によると、高分子の粘度に比例して

$$(\eta) = 2.8 \times 10^{-4} (\eta')^{2/3} \cdot \dots \cdot (r_2')$$

が成立するので、式切及び式により、膜孔径

算出式 3-105851 (B)

度（ η ）の測定と、阻止率が50%になる分子量 M とから膜孔径分子の直径 d を算出することができる。この d をポリアクリレン膜多孔膜の平均孔径 d_p とした。

膜孔径 d_p ：上記式による測定において、阻止率が50%になるプルランの分子量の値から膜孔径に孔径を換算し、最大孔径とした。

平均孔径 d_p ：膜10mmの径の試料片の断面積を4570.012に準拠して算出した。

(D) 定常電解：プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶液に、LiCl (0.1g)、 NaCl (1g) になるように溶解した電解液を用い、この電解液と、エタノール電極を用い、定常電解槽にセパレータを設置してアルゴン雰囲気中、25℃において測定した膜インピーダンスプロットから求めた。

定常電解シャットダウン速度：上記式において算出した電解液とセパレータ、リチウム（負極）と二酸化マンガン（正極）の間に電圧をかけて電解を継続し、断電した時の電圧温度を

熱電圧で測定した。

実用性

電解平均分子量（ M_w ）が 2.5×10^4 の超高分子オリエチレンと重量比、 2.4×10^4 のポリエチレン13重量部とを混合した原料混合物と、炭酸パラフィン（flocst/487）13重量部とを混合し、ポリエチレン造粒機の溶融を繰り返した。次にこのポリエチレン原料の厚さ100重量部は、2.5-ジメチルテトラヒドロフラン（「BHT」、佐文化工業製）0.125重量部と、ナトリウム（「ナトリウム」、3-ジブチルナトリウム（「イルガノックス100」、チバガイギー製）0.25重量部とを酸化防止剤として加えた。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃で90分間加熱して均一な溶液を得た。

この溶液を直径45mmの円筒内に、Tダイから押し出し、冷却ロールで引き取りながら膜を成形した。

得られたシートを二酸化マンガンに熱処理し、膜

度15℃で、加熱速度0.5mm/分で1×5mmに両端に絶縁層を付けた。得られた絶縁層を酸化メチレンで造粒して造粒する際にパラフィンを抽出除去した膜、乾燥してポリエチレン多孔膜を得た。その特徴を第1表に示す。

また得られたポリエチレン多孔膜に、プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶液にLiCl (0.1g)、 NaCl (1g) になるように溶解した電解液を添加して、そのリチウム電極用セパレータとしての特性を測定した。結果を第1表に併せて示す。

実施例2

電解平均分子量（ M_w ） 2.5×10^4 のポリエチレン4.0重量部と炭酸パラフィン（「flocst/487」）10.0重量部の混合液100重量部は、2.5-ジブチルナトリウム（「イルガノックス100」、チバガイギー製）0.125重量部と、ナトリウム（「ナトリウム」、3-ジブチルナトリウム（「イルガノックス100」、チバガイギー製）0.25重量部とを酸化

得られた凍況シートを二軸延伸機にセットして、温度 125℃、延伸速度 30 cm/分 で 7×7 倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する低分子パラフィンを抽出除去した。乾燥して最高分子重がリステレン数多乳膜を造る。その特性を後述に示す。

セバレート用基材としてポリプロピレン多孔膜（セラムズ社製 Celgard 2400）を用いて、実験例1と同様の方法でリチウム電池用セバレートを造る。その特性を第1表に示す。

[illegible]

出 版 人 張 德 強 武 金 桂
校 對 人 李 國 士 苗 石 瑞